Gasometrische und polarimetrische Untersuchungen zur Photolyse von Fructose und Glucose

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Remy Cantieni

aus Donath (Graubünden)

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1932

Gasometrische und polarimetrische Untersuchungen zur Photolyse von Fructose und Glucose

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

vorgelegt von

Remy Cantieni
aus Donath (Graubünden)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1932

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. *A. L. Bernoulli* und Privatdozent Dr. *Fr. Bürki*.

Basel, den 1. Juli 1930.

Prof. Dr. *H. Zörnig*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XV
Fasciculus Primus.

Gasometrische und polarimetrische Untersuchungen zur Photolyse von Fructose und Glucose

Literaturübersicht.

1910. Unter der Einwirkung von ultravioletten Strahlen bildet Fructose Formaldehyd, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd, Methylalkohol, Aldehyde und Säuren[1]).

1910. Wässrige Lösungen von Fructose und Glucose entwickeln beim Belichten mittels der Quecksilber-Lampe Gase folgender Zusammensetzung[2]) (auf 100 Teile Gesamtgas umgerechnet):

	CO	CH_4	H_2	CO_2
Fructose . .	72,2	7,0	7,8	13,0
Glucose . . .	9,8	9,8	62,3	18,0

[1]) *H. Bierry, V. Henry, A. Ranc*, C. r. **151**, 316 (1910); siehe auch Bioch. Z. **64**, 257 (1914).

[2]) *D. Berthelot* und *H. Gaudechon*, C. r. **151**, 395 (1910).

1912. Das bei der Photolyse von Glucose sich entwickelnde Gasgemenge besteht aus 16,2% CO_2, 40,4% CO und 43,4% H_2. Diese Gase stammen nicht direkt aus der Hexose; sie entstehen aus einer primär gebildeten Säure. Für das Gas aus Fructoselösungen ergibt sich die Zusammensetzung: 6,8% CO_2, 89,1% CO und 4,1% H_2[1]).

1911. Bei Gegenwart von Soda verläuft die Photolyse der Glucose ohne Gasentwicklung. Gebildet werden Säuren, Aldehyde und Glucoson[2]).

1913. Fructoselösungen können als Aktinometer für ultraviolette Strahlen dienen, da bei hoher Fructosekonzentration die Menge des entwickelten Gases unabhängig von der Konzentration der Lösung und dem absorbierten Licht proportional ist[3]).

1915. Für den photochemischen Reaktionsverlauf der Fructose

$$C_6H_{12}O_6 = CO + C_5H_{12}O_5$$

beträgt der Temperaturkoeffizient zwischen 40 und 70° 1,035[4]).

1924. Fructose wird im Ultraviolett siebenmal schneller als Glucose zersetzt[5])

Apparatur.

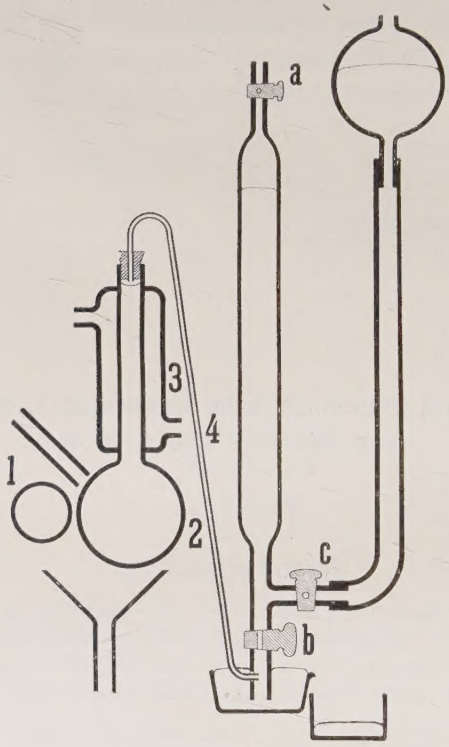

Fig. 1.

1 Leuchtrohr der Quarzquecksilberlampe
2 Quarzkolben (50 cm³ Inhalt)
3 Kühlmantel 4 Kapillarrohr

[1]) *H. Euler* und *E. Lindberg* (Bioch. Z. **39**, 410 (1912).
[2]) *P. Mayer*, Bioch. Z. **32**, 1 (1911).
[3]) *D. Berthelot* und *H. Gaudechon*, C. r. **156**, 707 (1913).
[4]) *D. Berthelot*, C. r. **160**, 440 (1915).
[5]) *P. Beyersdorfer* und *W. Hess* (B. **57**, 1708 (1924).

Obenstehende Skizze veranschaulicht die Versuchsanordnung zur Photolyse der Fructose und Glucose. An der Gasbürette ist ein seitliches Ansatzrohr mit Glashahn *c* angebracht. Bei geschlossenen Hähnen *a* und *c* sammelt sich das Gas in der Bürette an. Um das Volumen des Gases zu messen, wird Hahn *b* geschlossen und Hahn *c* geöffnet. Als Sperrflüssigkeit ist Quecksilber verwendet worden.

Durch den Kühlmantel um den Hals des Quarzkolbens fliesst Wasser, wodurch ein zu starkes Erwärmen der Lösung verhindert wird. Soll die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur verlaufen, so wird der Kolben mit Wasser berieselt. In diesem Fall beträgt der Abstand zwischen Kolben und Lampenrohr statt 0 mm ca. 1 mm. Zu allen Versuchen wurde eine Horizontal-Quarzquecksilberlampe der Firma *Heraeus* in Hanau, Typ C 2, verwendet. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 120 Volt Spannung. Die Stromintensität wurde mit Hilfe eines Rheostaten in Serienschaltung zwischen 3 und 4,4 Amp. gehalten. Die Spannung der Lampe wurde an deren Polen durch ein parallel geschaltetes Voltmeter gemessen.

Die polarimetrischen Messungen sind mit Hilfe eines Halbschattenapparates (*Reichert*, Wien) in einem mit Mantel versehenen 40 cm-Rohr ausgeführt. Da die Drehung der Fructose von der Temperatur abhängig ist, wurden alle Bestimmungen bei konstanter Temperatur ausgeführt. Zu diesem Zweck lässt man Wasser, das in einem Thermostaten auf 25° gehalten wird, mittels einer Zahnradpumpe, angetrieben durch einen Elektromotor, durch den Mantel des Beobachtungsrohres zirkulieren. Zur Kontrolle der Temperatur der Fructoselösung ist in der Erweiterung des Rohres ein Thermometer eingesetzt. Die Quarzlampe befindet sich in einem Kartongehäuse mit einer Spaltöffnung. Das Licht geht beim Passieren des Spaltes durch ein Merkur-Grünfilter (*Ilford*, London).

Gasanalyse.

Über die Methodik, die zur Untersuchung der bei der Photolyse von Fructose und Glucose entstehenden Gase angewandt wurde, soll folgendes Beispiel orientieren.

1. Kohlendioxyd. Die zum Auffangen der Gase benutzte Bürette wird mit einer mit Kalilauge (1 : 2) gefüllten *Hempel*-Pipette verbunden. Die Bürette enthält 12,7 cm^3 Gas. Durch Hinübertreiben des Gases in die Absorptionspipette und leichtes Schütteln derselben findet Absorption des Kohlendioxyds statt. Nach dem Zurückführen des Gases in die Bürette beträgt das Volumen 11,9 cm^3; also sind 0,8 cm^3 Kohlendioxyd absorbiert worden.

2. Sauerstoff. Die Bestimmung des Sauerstoffes verläuft analog der des Kohlendioxyds. Als Absorptionsflüssigkeit dient hier eine Mischung von 1 Vol. einer 25-proz. Pyrogallollösung mit 5 Vol. Kalilauge (3 : 2). Absorbiert wurden 0,3 cm^3.

3. Kohlenmonoxyd. Die Absorption geschieht mittels ammoniakalischer Cuprochloridlösung, die sich in einer *Hempel*-Pipette befindet. Zur Herstellung dieses Absorptionsmittels löst man 250 g Ammonchlorid in 750 cm^3 Wasser. 200 g Cuprochlorid werden nun mit der Salmiaklösung geschüttelt und hierauf mit 250 cm^3 Ammoniak (spez. Gew. 0,910) versetzt. Die Lösung wird filtriert und in eine Standflasche gebracht, die eine bis an den Flaschenhals reichende Kupferspirale enthält. Da häufig gebrauchte Kupferchlorürlösungen leicht Kohlenoxyd abspalten, wurde das Gas nochmals mit einer nur wenig gebrauchten Cuprochloridlösung zusammengebracht. Die Absorption betrug 4,8 cm^3.

4. Wasserstoff. Der Rest des Gases, bestehend aus Stickstoff und Wasserstoff, wird mit ca. 5 cm^3 Sauerstoff gemischt. Man verbindet die Bürette mit einem dickwandigen Kapillarrohr, das drei Platindrähte enthält, und schliesst daran eine mit Quecksilber gefüllte *Hempel*-Pipette an. Das Kapillarrohr mit dem Platin wird zum Glühen gebracht und das Gas so lange hindurch geleitet, bis sein Volumen sich nicht mehr verändert. Das Volumen des mit Sauerstoff gemischten Gases beträgt 12 cm^3, nach dem Verbrennen des Wasserstoffes 4,2 cm^3. Die Kontraktion ist also gleich 7,8 cm^3. $^2/_3$ dieser Kontraktion ergeben das Volumen des Wasserstoffs = 5,2 cm^3. Um zu zeigen, dass das Gas methan-frei ist, wurde dasselbe nach der Verbrennung mit Kalilauge zusammengebracht; eine Kontraktion konnte nicht beobachtet werden.

Fructose.

1. Beziehungen zwischen Gasmenge, Belichtungsdauer, Lichtintensität und Fructosekonzentration.

a) Gasmenge und Belichtungsdauer.

Berthelot und *Gaudechon*[1]) belichten Fructoselösungen von der Konzentration 10 : 100. Sie erhalten je nach der Lichtstärke 0,60 bis 3,12 cm³ Gas pro Stunde. Die Gasvolumina, die alle 5 Minuten gemessen werden, zeigen strenge Proportionalität mit den Belichtungszeiten.

Im folgenden Versuch ist die Belichtungszeit auf 24 Stunden ausgedehnt worden. In dieser Zeit wurden 35,3 cm³ Gas (0°, 760 mm) ausgeschieden. Belastung der Lampe 3 Amp. (28 V). Abstand zwischen Lampe und Kolben 0 mm. Temperatur der Lösung ca. 70°. Konzentration der Fructoselösung[2]) 12 : 100. Nach je 2 Stunden wurde das Volumen des Gases gemessen.

Stunden	cm³ Gas	Temp. und Druck	cm³ Gas bei 0°,760 mm	Differenz in cm³
2	5,5	(17,6°; 723,8 mm)	4,9	
4	10,6	(18,2°; 722,9 mm)	9,4	4,5
6	15,1	(18,7°; 721,9 mm)	13,4	4,0
8	19,2	(19,3°; 720,9 mm)	17,0	3,6
10	22,8	(19,5°; 720,3 mm)	20,2	3,2
12	26,0	(19,8°; 720,0 mm)	23,0	2,8
14	27,4	(18,0°; 741,8 mm)	25,1	2,1
16	29,9	(18,7°; 741,6 mm)	27,3	2,2
18	32,3	(19,0°; 740,6 mm)	29,4	2,1
20	34,5	(19,3°; 740,6 mm)	31,4	2,0
22	36,7	(20,0°; 740,6 mm)	33,3	1,9
24	38,4	(19,3°; 740,8 mm)	35,3	2,0

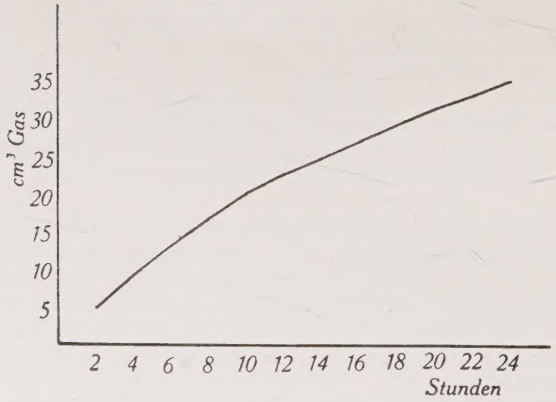

Fig. 2.

[1]) C. r. **156**, 707 (1913).

[2]) Lävulose kryst. von *Schering-Kahlbaum*.

Die Gasvolumina, die in je 2 Stunden gebildet werden, differieren bis zur zwölften Stunde nicht unbedeutend; nachher sind sie angenähert konstant.

b) Gasmenge und Lichtintensität.

Bierry, *Henri* und *Ranc*[1]) haben gezeigt, dass nur die ultravioletten Strahlen Zersetzung der Fructose unter Gasausscheidung bewirken. Nach *Berthelot* und *Gaudechon*[2]) ist die Gasentwicklung aus höher konzentrierten Fructoselösungen proportional der Lichtintensität.

Es soll nun untersucht werden, ob die Zunahme der Ultraviolettintensität mit der des sichtbaren Lichtes bei zunehmender Strombelastung der Quarzquecksilberlampe proportional ist. Die Zunahme der Stärke des sichtbaren Teiles des Lichtes wurde mit Hilfe einer Photozelle gemessen. Das Anwachsen der Ultraviolettintensität ist ermittelt worden durch Bestimmung der Belichtungszeit, die nötig ist, damit sich ca. 26 cm^3 Gas aus einer Fructoselösung (12 : 100) bilden können.

Die Photozelle befindet sich in einer Entfernung von 281 cm von der Lichtquelle. In dieser Distanz wird der grösste Teil des Ultravioletts durch die Luft, der Rest durch die Glashülle der Zelle absorbiert. Die Messung der Intensität des Photostromes geschieht mit einem Milliampèremeter. Die Ausschläge wurden bestimmt bei Strombelastungen der Lampe von 3,0, 3,4, 3,8 und 4,2 Amp.

3,0	Amp.	9	Milliamp.
3,4	„	15	„
3,8	„	45	„
4,2	„	140	„

Da die Stärke des Photostromes proportional der Intensität des sichtbaren Lichtes (I_s) ist, gilt:

$$\frac{I_s\,(3{,}4\text{ A})}{I_s\,(3{,}0\text{ A})} = \frac{15}{9} = 1{,}66$$

$$\frac{I_s\,(3{,}8\text{ A})}{I_s\,(3{,}4\text{ A})} = \frac{45}{15} = 3{,}00$$

$$\frac{I_s\,(4{,}2\text{ A})}{I_s\,(3{,}8\text{ A})} = \frac{140}{45} = 3{,}11$$

Vier Fructoselösungen gleicher Konzentration (12 : 100) wurden in nächster Nähe der Lampe bei 3,0, 3,4, 3,8 und 4,2 Amp. belichtet. Versuch bei 3,0 Amp. ohne Wasserkühlung, die drei anderen mit Wasserkühlung des Kolbenhalses.

1. 3 Amp. (28 Volt) : 26,0 cm^3 Gas in 12 Stunden (= 720 Minuten);
2. 3,4 Amp. (34 Volt) : 25,8 cm^3 Gas in 7 Stunden, 6 Minuten (= 426 Minuten);
3. 3,8 Amp. (48 Volt) : 25,9 cm^3 Gas in 2 Stunden, 21 Minuten (= 141 Minuten);
4. 4,2 Amp. (70 Volt) : 25,8 cm^3 Gas in 44 Minuten.

[1]) C. r. **151**, 316 (1910). [2]) C. r. **156**, 707 (1913).

Die Belichtungszeiten (Z) sind umgekehrt proportional den entsprechenden Ultraviolettintensitäten (I_u).

$$\frac{Z\,(3{,}0\text{ A})}{Z\,(3{,}4\text{ A})} = \frac{720}{426} = 1{,}69 = \frac{I_u\,(3{,}4\text{ A})}{I_u\,(3{,}0\text{ A})}$$

$$\frac{Z\,(3{,}4\text{ A})}{Z\,(3{,}8\text{ A})} = \frac{426}{141} = 3{,}02 = \frac{I_u\,(3{,}8\text{ A})}{I_u\,(3{,}4\text{ A})}$$

$$\frac{Z\,(3{,}8\text{ A})}{Z\,(4{,}2\text{ A})} = \frac{141}{44} = 3{,}20 = \frac{I_u\,(4{,}2\text{ A})}{I_u\,(3{,}8\text{ A})}$$

Die Verhältniszahlen von I_s sind denen von entsprechenden I_u angenähert gleich. Daraus ergibt sich:

Die Intensität des ultravioletten Lichtes der Quarzquecksilberlampe sinkt oder steigt, je nach der Strombelastung, proportional dem sichtbaren Teil des Lichtes der Lampe.

c) Gasmenge und Fructosekonzentration.

Berthelot und *Gaudechon*[1]) fanden, dass bei hoher Fructose-Konzentration die Menge des ausgeschiedenen Gases unabhängig von der Konzentration der Lösung ist.

Der Versuch von *Berthelot* und *Gaudechon* soll wiederholt werden, indem festgestellt wird, welche Zeit nötig ist, damit bei verschiedenen Fructosekonzentrationen ca. 25 cm³ Gas erhalten werden.

Strombelastung der Lampe 4,2 Amp. (70 V). Abstand zwischen Kolben und Lampenrohr 0 mm. Wasserkühlung des Kolbenhalses.

1. 1 : 100: in 160 Min. 25,3 cm³ Gas
2. 2,5 : 100: in 70 Min. 25,5 cm³ Gas
3. 5 : 100: in 50 Min. 25,3 cm³ Gas
4. 10 : 100: in 30 Min. 25,8 cm³ Gas
5. 25 : 100: in 30 Min. 25,9 cm³ Gas
6. 50 : 100: in 30 Min. 25,7 cm³ Gas
7. 100 : 100: in 30 Min. 25,7 cm³ Gas

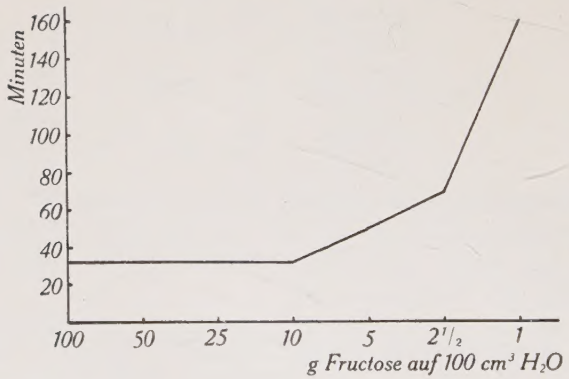

Fig. 3.

[1]) C. r. **156**, 707 (1913).

2. *Gasförmige Bestandteile.*

Die Angaben in der Literatur über die Zusammensetzung der bei der Photolyse von Fructose entwickelten Gase weichen stark von einander ab. So finden *Berthelot* und *Gaudechon* CO, CO_2, H_2 und CH_4, während *Bierry, Henri* und *Ranc* nur CO und CO_2 erhalten.

	Berthelot und *Gaudechon*	*Euler* und *Lindberg*	*Bierry, Henry* und *Ranc*
CO_2	13,0 [1])	6,8 [1])	4,7 [1])
CO	72,2	89,1	95,3
H_2	7,8	4,1	—
CH_4	7,0	—	—

Es soll nun untersucht werden, ob die Zusammensetzung der Gase durch die Lichtintensität, die Konzentration der Lösung und die Temperatur beeinflusst werden.

a) Lichtintensität.

Die Lichtintensität in diesen Versuchen wurde durch verschiedene Strombelastungen der Lampe (3,4, 3,8, 4,2 Amp.) variiert. Lösungen von konstanter Konzentration (10 : 100) wurden solange belichtet, bis ca. 25 cm^3 Gas ausgeschieden waren. Abstand zwischen Kolben und Lampenrohr 0 mm. Wasserkühlung des Kolbenhalses.

1. Versuch. 3,4 Amp. (34 V); in 7 Stunden, 6 Minuten wurden 24,8 cm^3 Gas erhalten.

Gasanalyse:

CO_2	0,5	cm^3
O_2	0,5	cm^3
CO	20,7	cm^3
H_2	0,25	cm^3

Reaktion der belichteten Lösung: neutral.

Das in der Lösung enthaltene Kohlendioxyd verbrauchte zur Neutralisation 1,87 cm^3 0,1-n. Bariumhydroxydlösung; dies entspricht 2,1 cm^3 CO_2. Die Gesamtmenge CO_2 beträgt also 2,6 cm^3.

2. Versuch. 3,8 Amp. (48 V); in 2 Stunden, 21 Minuten 25,9 cm^3 Gas erhalten.

Gasanalyse:

CO_2	0,6	cm^3
O_2	0,5	cm^3
CO	22,1	cm^3
H_2	0,25	cm^3

Lösung: neutral. Verbrauch 0,95 cm^3 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,1 cm^3 CO_2. Gesamtmenge CO_2 1,7 cm^3.

3. Versuch. 4,2 Amp. (70 V); in 44 Minuten 25,8 cm^3 Gas erhalten.

Gasanalyse:

CO_2	0,6	cm^3
O_2	0,5	cm^3
CO	21,6	cm^3
H_2	0,3	cm^3

[1]) Die hier angegebenen Zahlen sind auf 100 Teile Gesamtgas umgerechnet.

Lösung: neutral. Verbrauch 0,4 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 0,5 cm³ CO_2. Gesamtmenge CO_2 1,1 cm³. Der Sauerstoff stammt zum grössten Teil aus der Apparatur, der Rest durch Photolyse des Wassers. Die Werte für CO und H_2 sind angenähert konstant, diejenigen für CO_2 nehmen mit steigender Lichtintensität ab:

Amp.	3,4	3,8	4,2
CO_2	2,6	1,7	1,1

b) Konzentration der Lösung.

Um Beziehungen zwischen der Konzentration der Fructoselösung und der Zusammensetzung des Gases zu finden, wurden Lösungen von sieben verschiedenen Konzentrationen (1 bis 100 g Fructose auf 100 cm³ Wasser) bei konstanter Lichtintensität (4,2 Amp., 70 V) bis zur Ausscheidung von ca. 25 cm³ Gas belichtet.

1. Versuch. Fructose: Wasser = 100 : 100; in 30 Min. 24,7 cm³ Gas.

Analyse: CO_2 1,1 cm³; O_2 0,6 cm³; CO 20,0 cm³; H_2 0,25 cm³

Lösung: neutral. Verbrauch 2,35 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 2,6 cm³ CO_2. Gesamtmenge CO_2 3,7 cm³.

2. Versuch. Fructose: Wasser = 50 : 100; in 30 Minuten 25,7 cm³ Gas.

Analyse: CO_2 0,7 cm³; O_2 0,5 cm³; CO 21,9 cm³; H_2 0,25 cm³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,82 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 2,0 cm³ CO_2. Gesamtmenge CO_2 2,7 cm³.

3. Versuch. Fructose: Wasser = 25 : 100; in 30 Minuten 25,9 cm³ Gas.

Analyse: CO_2 0,6 cm³; O_2 0,6 cm³; CO 21,8 cm³; H_2 0,2 cm³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,03 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,1 cm³ CO_2. Gesamtmenge CO_2 1,7 cm³.

4. Versuch. Fructose: Wasser = 10 : 100; in 30 Minuten 25,0 cm³ Gas.

Analyse: CO_2 0,5 cm³; O_2 0,5 cm³; CO 20,6 cm³; H_2 0,25 cm³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,00 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,1 cm³ CO_2. Gesamtmenge CO_2 1,6 cm³.

5. Versuch. Fructose: Wasser = 5 : 100; in 50 Minuten 26,3 cm³ Gas.

Analyse: CO_2 0,8 cm³; O_2 0,5 cm³; CO 22,2 cm³; H_2 0,3 cm³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,40 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,6 cm³ CO_2. Gesamtmenge CO_2 2,4 cm³.

6. Versuch. Fructose: Wasser = 2,5 : 100; in 70 Minuten 25,5 cm³ Gas.

Analyse:		
	CO_2	0,8 cm³
	O_2	0,5 cm³
	CO	21,4 cm³
	H_2	0,25 cm³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,54 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,7 cm³ CO_2. Gesamtmenge CO_2 2,5 cm³.

7. Versuch. Fructose: Wasser = 1 : 100; in 2 Stunden, 40 Minuten 25,3 cm³ Gas.

Analyse:		
	CO_2	1,6 cm³
	O_2	0,5 cm³
	CO	20,6 cm³
	H_2	0,3 cm³

Lösung: eine Spur sauer. Verbrauch 2,97 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 3,3 cm³ CO_2. Gesamtmenge CO_2 4,5 cm³.

Auch hier, wie in der vorhergehenden Versuchsreihe, sind die Mengen Kohlenmonoxyd in den einzelnen Versuchen von einander nicht wesentlich verschieden. Das gleiche trifft für Wasserstoff zu. Die Kohlendioxydentwicklung erweist sich dagegen als Funktion der Fructose-Konzentration. Ihr Minimum liegt zwischen den Konzentrationen von 10 : 100 und 25 : 100.

Konz.	100 : 100	50 : 100	25 : 100	10 : 100	5 : 100	2,5 : 100	1 : 100	
CO_2	3,7	2,7	1,7	1,6	2,4	2,5	4,5	cm³

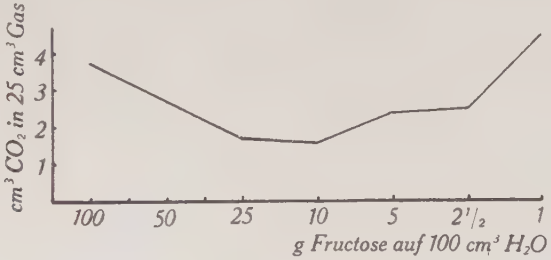

Fig. 4.

c) Temperatur.

Es sind hier zwei Versuche ausgeführt worden mit Lösungen von der Konzentration 10 : 100, bei gleicher Lichtintensität (3,0 Amp., 28 V) und gleicher Belichtungsdauer (8 Stunden), jedoch bei verschiedenen Temperaturen (ca. 18° und ca. 70°). Die Temperatur von ca. 18° wurde erreicht durch Berieseln des Kolbens mit Wasser die von ca. 70° ohne Wasserkühlung. In beiden Fällen betrug der Abstand zwischen Kolben und Leuchtrohr der Lampe ca. 1 mm.

1. Versuch. 18°; entwickelt 12,8 cm³ Gas.

Analyse:		
	CO_2	0,2 cm³
	O_2	0,4 cm³
	CO	10,8 cm³
	H_2	0,2 cm³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,1 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,2 cm³ CO_2. Gesamtmenge CO_2 1,4 cm³.

2. Versuch. 70°; entwickelt 18,0 cm³ Gas.

Analyse:	CO_2	0,7 cm³
	O_2	0,8 cm³
	CO	12,8 cm³
	H_2	0,1 cm³

Lösung: neutral. Verbrauch 1,14 cm³ 0,1-n. Bariumhydroxyd = 1,3 cm³ CO_2. Gesamtmenge 2,0 cm³.

Diese beiden Versuche zeigen, dass die Temperatur ohne bedeutenden Einfluss auf die prozentuale Zusammensetzung des bei der Photolyse der Fructose entstehenden Gases ist.

	18°	70°
CO	87,8	85,9%
CO_2	11,4	13,4%
H_2	0,8	0,7%

3. Acidität.

1. Belichtet man eine Fructoselösung von der Konzentration 10 : 100 bei 3 Amp. Strombelastung, entsprechend 28 V Lampenspannung, im Abstand von ca. 1 mm ohne Wasserkühlung (Temperatur ungefähr 70°), indem man nach je einer Stunde die belichtete Lösung mit Methylorange auf saure Reaktion prüft, so findet man, dass die belichtete Lösung nach der zehnten Belichtungsstunde und nach Entwicklung von ca. 20 cm³ Gas sauer reagiert.

2. Belichtet man nun eine Fructoselösung von der gleichen Konzentration (10 : 100) bei 4,2 Amp. (70 V) mit Wasserkühlung, so ist die Lösung noch nach Entwicklung von 250 cm³ Gas neutral (Methylorange) und farblos.

3. Wiederholt man den zweiten Versuch bei ca. 80°, indem man nur den Kolbenhals mit Wasser kühlt, so beginnt die Lösung nach 182 cm³ Gasausscheidung zu schäumen[1]). Die belichtete Lösung ist gelbgrün gefärbt und zeigt stark saure Reaktion.

Aus diesen drei Versuchen geht hervor: Saure Körper werden beim Belichten wässriger Fructoselösungen bei gewöhnlicher Temperatur nicht gebildet. Bei erhöhter Temperatur (70—80°) entstehen Säuren; die belichtete Lösung färbt sich gelbgrün, beginnt zu schäumen und trübt sich schliesslich. Wahrscheinlich ist, dass Färbung, Schäumen und Trübung durch Gegenwart von Säuren bedingt ist.

4. Polarimetrische Messungen.

Die beiden grundlegenden photochemischen Reaktionen der Ketone sind[2]):

1. $R_1COR_2 = CO + R_1R_2$
2. $R_1COR_2 = R_3CO + R_4$

[1]) Setzt man die Belichtung nach dem Schäumen der Lösung fort, so tritt Trübung derselben ein. [2]) *Plotnikow*, Lehrbuch der Photochemie, S. 525.

Nach dem ersten Schema zerfällt z. B. Aceton in Kohlenoxyd und Äthan, nach dem zweiten Pinakolin in Acetaldehyd und Isobutylen. Der entstandene Acetaldehyd ist photochemisch unbeständig und zerfällt weiter in Kohlenoxyd und Methan.

Es soll nun untersucht werden, welcher der beiden Reaktionen die Fructose als Keton sich fügt. In beiden Fällen findet Bildung von Kohlenoxyd statt. Im ersten Fall verläuft dieselbe primär, im zweiten sekundär. Reagiert Fructose nach Schema 1, dann müsste die Kohlenoxydentwicklung proportional der Abnahme der Fructose-Konzentration verlaufen und die abgespaltene Kohlenoxydmenge äquivalent der gespaltenen Fructosemenge sein.

Die Methode, den Zucker in der belichteten Lösung mittels reduzierbarer Substanzen — z. B. *Fehling*'scher Lösung — zu bestimmen, versagt, da sich bei der Photolyse der Fructose stark reduzierende Substanzen bilden. So entfärbt die belichtete Lösung in der Kälte energisch Permanganatlösung.

Die polarimetrische Methode ist erst dann anwendbar, wenn es sich gezeigt hat, dass bei der Belichtung der Fructoselösung optisch aktive Substanzen nicht gebildet werden.

Zu diesem Zweck wurden ca. 50 cm^3 einer 10-proz. Fructoselösung bei 4,4 Amp. (80 V) belichtet (Abstand 1 mm, Kühlung durch Berieseln des Kolbens mit Wasser). Dauer der Belichtung 2 Stunden.

Die belichtete Lösung wird mit ca. 10 g Bäckerhefe innig gemischt und 6 Stunden im Thermostaten auf 36° gehalten. Nach 24-stündigem Stehen hebert man den oberen Teil der Flüssigkeit ab und filtriert die noch nicht ganz homogene Lösung durch ein Kollodiumfilter. 5 cm^3 von der nun völlig klaren Flüssigkeit werden mit einigen Tropfen Phenylhydrazin-Essigsäure (1 Teil Phenylhydrazin : 1 Teil 50-proz. Essigsäure) versetzt und auf dem Wasserbade erhitzt. Das Ausbleiben der Osazonreaktion (gelber Niederschlag) beweist, dass die Lävulose quantitativ vergoren ist. Die so behandelte Lösung wurde polarimetrisch untersucht; es konnte keine Drehung konstatiert werden.

Versuche.

Fructose: Wasser = 10 : 100; 4,4 Amp., 80 Volt. d (Abstand zwischen Kolben und Brenner) = 1 mm. Kühlung durch Berieseln des Kolbens mit Wasser.

1. ¼ Stunde belichtet: 7,7 cm^3 Gas (17,8°; 728 mm) = 6,92 cm^3 Gas (0°; 760 mm); diese enthielten 6,29 cm^3 CO (0°; 760 mm) = 90,91%.

Abnahme der Drehung: 0,66°.

2. ½ Stunde belichtet: 18,5 cm^3 (18,8°; 721,7 mm) = 16,44 cm^3 (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 15,20 cm^3 CO (0°; 760 mm) = 94,43%.

Abnahme der Drehung: 1,45°.

3. 1 Stunde belichtet: 40,9 (17,2°; 729,3 mm) = 36,92 cm^3 (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 34,53 cm^3 CO (0°; 760 mm) = 93,54%.

Abnahme der Drehung: 3,07°.

4. 2 Stunden belichtet: 77,9 cm³ (19°; 727,1 mm) = 69,68 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 66,21 cm³ CO (0°; 760 mm) = 95,02%.

Abnahme der Drehung: 5,46°.

5. 4 Stunden belichtet:

a) 1. und 2. Stunde: 73,2 cm³ (17,5°; 715,3 mm) = 64,74 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 62,10 cm³ CO (0°; 760 mm) = 95,93%.

b) 3. und 4. Stunde: 69,7 cm³ (17,7°; 720,5 mm) = 62,05 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 57,26 cm³ CO (0°; 760 mm) = 92,28%.

In 4 Stunden wurden 119,36 cm³ CO (0°; 760 mm) entwickelt.

Abnahme der Drehung: 9,49°.

6. 8 Stunden belichtet:

a) 1. und 2. Stunde: 73,5 cm³ (17°; 717,2 mm) = 65,14 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 62,35 cm³ CO (0°; 760 mm) = 95,71%.

b) 3. und 4. Stunde: 69,5 cm³ (18,8°; 711,5 mm) = 60,87 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 56,33 cm³ CO (0°; 760 mm) = 92,54%.

c) 5. und 6. Stunde: 60,4 cm³ (17,7°; 701,7 mm) = 52,37 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 47,51 cm³ CO (0°; 760 mm) = 90,73%.

d) 7. und 8. Stunde: 48,1 cm³ (18,6°; 711,9 mm) = 42,18 cm³ (0°; 760 mm) Gas; diese enthielten 37,54 cm³ CO (0°; 760 mm) = 89,00%.

In 8 Stunden wurden 203,73 cm³ CO (0°; 760 mm) entwickelt.

Abnahme der Drehung: 15,94°.

In folgender Tabelle finden sich die cm³ Kohlenoxyd, die in Belichtungszeiten von ¼—8 Stunden gebildet wurden, und die Drehungsabnahme der belichteten Lösung zu den entsprechenden Belichtungszeiten.

Belichtungsdauer (Stunden)	cm³ CO (0°; 760 mm)	Drehungsabnahme	$\frac{\text{cm}^3\ \text{CO}}{\text{Drehungsabnahme}}$
¼	6,29	0,66°	9,53
½	15,20	1,45°	10,48
1	34,53	3,07°	11,25
2	66,21	5,46°	12,13
4	119,36	9,49°	12,58
8	203,73	15,94°	12,78

Aus den Quotienten $\frac{\text{cm}^3\ \text{CO}}{\text{Drehungsabnahme}}$ wird ersichtlich, dass die Kohlenmonoxydentwicklung nicht proportional dem Zerfall der Fructose verläuft.

Würde Fructose nach Gleichung 1) ($C_6H_{12}O_6 = CO + C_5H_{12}O_5$) gespalten, dann entsprächen 28 g (= 22 412 cm³) CO 180 g $C_6H_{12}O_6$ und 66,7 cm³ CO 0,5357 g $C_6H_{12}O_6$. Belichtet wurden 4,626 g Fructose, die in 2 Stunden 66,7 cm³ CO (0°, 760 mm) entwickelten. Darnach sind 0,5375 g Fructose zersetzt. Die Drehung der unbelichteten Lösung beträgt 38,85°, die der belichteten 32,92°. Daraus folgt, dass die Konzentration der Fructose von 4,626 g auf 3,920 g,

also um 0,706 g, gefallen ist. Es ist also um 0,1685 (0,7060 minus 0,5375) g mehr Fructose gespalten worden als nach Reaktionsschema 1) möglich wäre. Daraus und aus der Nichtkonstanz der Quotienten $\frac{cm^3\ CO}{\text{Drehungsabnahme}}$ folgt, dass CO nicht direkt aus Fructose, sondern sekundär aus ihr gebildet wird. Die Photolyse der Fructose verläuft somit nach Reaktionsschema 2)

$$(R_1COR_2 = R_3CO + R_4;\ R_3CO = CO + R_5).$$

Fructose mit Zusätzen.

Natriumchlorid.

Fructose: Wasser = 5,5 : 150. 4 Amp., 60 Volt. Kühlung durch Berieseln des Kolbens mit Wasser. 2½ Stunden belichtet.

	g NaCl auf 100 cm³ Lösung	erhalten cm³ Gas
1.	2,5	33,2
2.	10	36,8
3.	25	37,6

I. 8 g Fructose und 8 g NaCl in 70 cm³ Wasser gelöst und mit Wasser auf 80 cm³ aufgefüllt, ergaben bei 4,2 Amp., 73 Volt 76,0 cm³ Gas in 73 Minuten. 31,6 cm³ Gas enthielten:

CO_2	1,5 cm³
O_2	0,6 cm³
CO	26,7 cm³
H_2	0,2 cm³

II. analog I, jedoch ohne NaCl, ergaben 75,7 cm³ Gas in 113 Minuten. 31,4 cm³ Gas enthielten:

CO_2	1,7 cm³
O_2	0,5 cm³
CO	26,8 cm³
H_2	0,3 cm³

Die Gasentwicklung wird durch Zusatz von Kochsalz beschleunigt. Die Zusammensetzung der Gase, die beim Belichten der Fructose mit und ohne Natriumchlorid entstehen, ist die gleiche.

Schwefelsäure.

Fructose: Wasser = 5,5 : 150. 4 Amp., 60 Volt. Kühlung durch Berieseln des Kolbens mit Wasser. 2½ Stunden belichtet.

	cm³ konz. H_2SO_4 auf 150 cm³ Lösung	erhalten cm³ Gas
1.	0,1	21,4
2.	1,0	22,0
3.	10,0	21,6

I. 8 g Fructose wurden in 90 cm³ Wasser gelöst, mit 1 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser zu 100 cm³ aufgefüllt. 4,2 Amp., 70 Volt. Kühlung durch Berieselung mit Wasser. 2 Stunden, 37 Minuten belichtet. Es wurden 33,1 cm³ Gas erhalten. Die belichtete Lösung war schwach grüngelb gefärbt. 33,1 cm³ enthielten

CO_2	0,9 cm³
O_2	0,4 cm³
CO	29,0 cm³
H_2	1,0 cm³

II. analog I, jedoch ohne Schwefelsäure, ergaben in 111 Minuten 33,0 cm³ Gas. 33,0 cm³ enthielten:

CO_2	0,7 cm³
O_2	0,5 cm³
CO	29,6 cm³
H_2	0,2 cm³

III. analog I, jedoch nur mit Wasserkühlung des Kolbenhalses. Temperatur ca. 80°.

Nach 1¾-stündiger Belichtung: Schäumen. 56 cm³ Gas in 2½ Stunden. Die belichtete Lösung zeigte Braunfärbung und Trübung. 31,9 cm³ enthielten:

CO_2	1,3 cm³
O_2	0,8 cm³
CO	25,0 cm³
H_2	1,6 cm³

Aus Versuch I und II resultiert:

1. Schwefelsäure wirkt verlangsamend auf die Gasentwicklung.

2. Das Gas, das aus schwefelsäurehaltiger Fructoselösung gebildet wird, ist wasserstoffreicher.

3. Die Schwefelsäure enthaltende Fructoselösung wird bei gewöhnlicher Temperatur nach ca. 33 cm³ Gasausscheidung gefärbt.

Die Versuche I, II, III zeigen, dass die Reaktionsverzögerung von der Menge der zugesetzten Schwefelsäure unabhängig ist. Versuch III bestätigt die Annahme, dass Färbung, Schäumen und Trübung der Lösung durch die Gegenwart von Säuren bedingt ist (siehe Fructose, Acidität).

Salzsäure.

Fructose: Wasser = 5,5 : 150. 4 Amp., 60 Volt. Kühlung durch Berieselung mit Wasser. 2½ Stunden belichtet.

5,5 g Fructose wurden in ca. 125 cm³ Wasser gelöst, mit konz. Salzsäure versetzt und mit Wasser auf 150 cm³ aufgefüllt.

	cm³ konz. Salzsäure auf 150 cm³ Lösung	erhalten cm³ Gas
1.	0,1	21,7
2.	1,0	20,8
3.	10,0	21,5

Die belichtete Lösung war beim 3. Versuch schwach grüngelb gefärbt.
Die Gase von Versuch 1, 2 und 3 wurden gemischt und analysiert; 30,0 cm³ enthielten

CO_2	0,7 cm³
O_2	0,7 cm³
CO	24,7 cm³
H_2	0,8 cm³

Die Wirkung der Salzsäure bei der Photolyse der Fructose entspricht derjenigen der Schwefelsäure. Es ist anzunehmen, dass die anderen Säuren sich analog verhalten.

Natriumhydroxyd.

Fructose: Wasser = 5,5 : 150. 4 Amp., 60 Volt. Kühlung durch Berieselung mit Wasser. 2½ Stunden belichtet.

Von 150 cm³ Fructoselösung wurden 100 cm³ mit Natriumhydroxyd versetzt und 50 cm³ dieser Lösung belichtet.

Die optische Drehung wurde bestimmt von
1. Lösung ohne NaOH und unbelichtet;
2. Lösung mit NaOH und unbelichtet;
3. belichtete Lösung mit NaOH.

Die Differenz von 1 und 2 ergibt die Dunkelreaktion; die von 2 und 3 die Lichtreaktion, da sich Licht- und Dunkelreaktion additiv verhalten (Additionsgesetz von *Plotnikow*).

	g NaOH auf 100 cm³ Lösg.	erhalten cm³ Gas	Abnahme der Drehung		Reaktion der belichteten Lösung
			Dunkel	Licht	
1.	0	29,4	—	2,56°	neutral
2.	0,001	27,8	—	2,43°	Spur sauer
3.	0,01	8,9	0,04°	0,87°	neutral
4.	0,1	1,2	1,46°	1,10°	basisch
5.	1	—	?	?	basisch

Im Versuch 5 hat sich die NaOH-haltige Lösung, belichtet und unbelichtet, bräunlich gefärbt, so dass die Drehung nicht mehr ermittelt werden konnte.

Die Gase aus den Versuchen 2, 3 und 4 wurden gemischt und analysiert. 38,1 cm³ enthielten:

CO_2	0,5 cm³
O_2	0,8 cm³
CO	33,3 cm³
H_2	0,3 cm³

1. Der Zusatz von Natriumhydroxyd wirkt auf die Gasentwicklung und Abnahme der Fructose-Konzentration hemmend, und zwar um so stärker, je mehr Natriumhydroxyd hinzugefügt wird.

2. Das Gas aus Natriumhydroxyd enthaltender Fructoselösung hat die gleiche Zusammensetzung wie das aus reiner Fructoselösung.

3. Natriumhydroxyd veranlasst das Entstehen saurer Produkte (Versuch 2 und 3).

Natriumcarbonat.

Fructose: Wasser = 10 : 100. Kühlung durch Berieselung mit Wasser. 3 Amp., 28 Volt. 2½ Stunden belichtet.

Von 150 cm³ Fructoselösung wurden 100 cm³ mit kalcinierter Soda versetzt und 50 cm³ dieser Lösung belichtet.

	g Na_2CO_3 auf 100 cm³ Lösg.	erhalten cm³ Gas	Abnahme der Drehung		Reaktion der belichteten Lösung
			Dunkel	Licht	
1.	—	2,9	—	0,31°	neutral
2.	0,01	1,9	0,04°	0,19°	neutral
3.	0,05	0,5	0,17°	0,06°	basisch
4.	0,10	0,3	0,40°	0,02°	basisch

Wie zu erwarten, ist die Wirkung von Natriumcarbonat gleich der von Natriumhydroxyd.

Glucose.

Die Aldehyde zerfallen unter der Einwirkung des ultravioletten Lichtes nach der Gleichung[1]):

$$RCHO = CO + RH.$$

Die Photolyse der Glucose als Aldehyd müsste dann folgendermassen verlaufen:

$$C_6H_{12}O_6 = CO + C_5H_{12}O_5.$$

Die Versuche von *Berthelot* und *Gaudechon*[2]) zeigen, dass die Mengen Wasserstoff und Kohlenoxyd, die bei der Einwirkung von Ultraviolett auf Glucose entstehen, sich wie 86 zu 14 verhalten. Es wird also 6,35-mal mehr Wasserstoff als Kohlenmonoxyd gebildet. Nach den Angaben von *Euler* und *Lindberg*[3]) ist das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenoxyd angenähert 1 : 1.

In den am Ende dieses Abschnittes beschriebenen zwei Versuchen wurde das Gas zu verschiedenen Zeiten analysiert. Dabei ergab sich, dass zu Anfang der Reaktion (1. bis 4. Stunde) das Verhältnis zwischen H_2 und CO wie 60,6 zu 39,4 ist, während von der 33. bis 40. Stunde im ausgeschiedenen Gas sich die Mengen H_2 zu CO wie 27,1 zu 72,9 verhalten.

	% H_2	% CO
1.— 4. Stunde	60,61	39,39
1.— 8. „	52,00	48,00
9.—16. „	43,86	56,14
17.—24. „	37,36	62,64
25.—32. „	30,51	69,49
33.—40. „	27,12	72,88

[1]) *Plotnikow*, Lehrbuch der Photochemie, S. 523.
[2]) C. r. **151**, 395 (1910). [3]) Bioch. Z. **39**, 410 (1912).

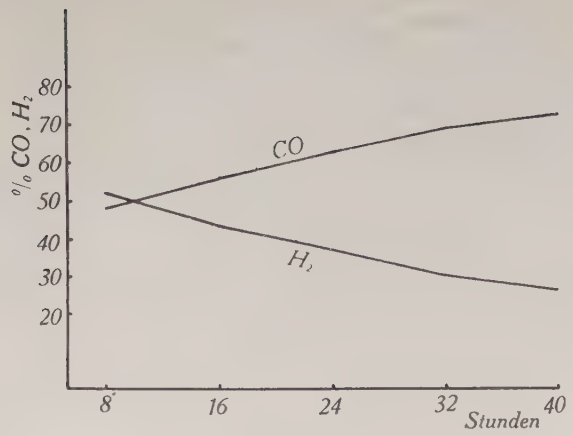

Fig. 5.

Aus diesem Resultat geht hervor, dass bei der Photolyse der Glucose zwei Reaktionen neben einander verlaufen: 1. Bildung von Kohlenoxyd (aus Glucose), 2. Bildung von Wasserstoff (aus Spaltprodukten der Glucose), derart, dass durch einen negativ wirkenden Katalysator, der sich bei einer dieser Spaltungsreaktionen bildet, die Wasserstoffentwicklung gehemmt wird.

Zur Feststellung, ob CO aus Glucose direkt oder über ein Zwischenprodukt gebildet wird, dient folgende Überlegung. Eine 10-proz. Glucoselösung ergab durch Belichtung 25,3 cm³ Kohlenoxyd. Durch polarimetrische Messungen[1]) lässt sich feststellen, dass 0,695 g Glucose verändert worden sind (Drehung vor Belichtung = 24,78°, entsprechend 4,890 g Glucose; Drehung nach Belichtung = 21,26°, entsprechend 4,195 g Glucose).

Wäre die Kohlenoxyd-Bildung primär ($C_6H_{12}O_6 = C_5H_{12}O_5 + CO$), dann müssten 0,695 g Glucose 86,52 cm³ CO abspalten. Erhalten wurden bloss 25,3 cm³. Es ist also mehr Glucose verändert worden als der obigen Gleichung entsprechen würde. Daraus folgt: Der Primärvorgang der Photolyse der Glucose verläuft ohne Gasentwicklung (die Bildung von CO ist sekundär).

Versuche.

1. 10-proz. Glucose-Lösung[2]). 4,4 Amp., 80 Volt. Kühlung durch Berieseln des Kolbens mit Wasser. 40 Stunden belichtet.

1. bis 8. Stunde: 12,7 cm³ Gas. 12,7 cm³ enthielten

CO_2	0,8 cm³
O_2	0,3 cm³
CO	4,8 cm³
H_2	5,2 cm³
52% H_2	48% CO

[1]) Die Bestimmung des Gehaltes an Glucose in der belichteten Lösung mittels der polarimetrischen Methode ist wie bei der Fructose zulässig, da die belichtete und vergorene Lösung sich als optisch inaktiv erwies.

[2]) Traubenzucker wasserfrei „*Kahlbaum*“.

9. bis 16. Stunde: 15,5 cm³ Gas. 15,5 cm³ enthielten

CO_2	2,1 cm³
O_2	0,4 cm³
CO	6,4 cm³
H_2	5,0 cm³
43,86% H_2	56,14% CO

17. bis 24. Stunde: 14,4 cm³ Gas. 14,4 cm³ enthielten

CO_2	2,9 cm³
O_2	0,4 cm³
CO	5,7 cm³
H_2	3,4 cm³
37,36% H_2	62,64% CO

25. bis 32. Stunde: 9,2 cm³ Gas. 9,2 cm³ enthielten

CO_2	2,0 cm³
O_2	0,2 cm³
CO	4,1 cm³
H_2	1,8 cm³
30,51% H_2	69,49% CO

33. bis 40. Stunde: 10,1 cm³ Gas. 10,1 cm³ enthielten

CO_2	2,5 cm³
O_2	0,3 cm³
CO	4,3 cm³
H_2	1,6 cm³
27,12% H_2	72,88% CO

In der 39. Stunde beginnt die Lösung zu schäumen. Die belichtete Lösung zeigt eine Spur von Gelbfärbung.

2. Analog Versuch 1, jedoch 4 Stunden belichtet.

Erhalten 4,1 cm³ Gas; diese enthielten

CO_2	0,1 cm³
O_2	0,1 cm³
CO	1,3 cm³
H_2	2,0 cm³
39,39% CO	60,61% H_2

Glucose mit Zusätzen.

Schwefelsäure.

Glucose: Wasser = 5 : 100. 4 Amp., 60 Volt. Kühlung durch Berieseln des Kolbens mit Wasser. 2½ Stunden belichtet.

5 g Glucose wurden in 50 cm³ Wasser gelöst, mit konz. Schwefelsäure versetzt und mit Wasser auf 100 cm³ aufgefüllt.

	cm³ konz. H_2SO_4 auf 100 cm³ Lösung	erhalten cm³ Gas
1.	—	2,0
2.	0,1	3,4
3.	1,0	3,8
4.	10,0	4,3

Die Menge des gebildeten Gases steigt mit der Schwefelsäurekonzentration.

Salzsäure.

Versuchsbedingungen wie bei den Versuchen mit Schwefelsäure.

	cm^3 konz. Salzsäure auf 100 cm^3 Lösung	erhalten cm^3 Gas
1.	0,1	2,6
2.	1,0	3,8
3.	10,0	4,9

Die Wirkung der Salzsäure ist wie die der Schwefelsäure.

Natriumcarbonat.

Glucose: Wasser = 5 : 100. 4 Amp., 60 Volt. Kühlung durch Berieselung mit Wasser. 2½ Stunden belichtet.

7,5 g Glucose wurden in 150 cm^3 Wasser gelöst, 100 cm^3 davon mit kalz. Soda versetzt und 50 cm^3 der Lösung belichtet.

	g Na_2CO_3 auf 100 cm^3 Lösung	erhalten cm^3 Gas	Abnahme der Drehung		Reaktion der belichteten Lösung
			Dunkel	Licht	
1.	0,01	0,8	0,09°	0,17°	neutral
2.	0,05	0,6	0,17°	0,15°	schwach basisch
3.	0,1	0,2	0,21°	0,17°	basisch
4.	0,5	—	0,45°	0,22°	basisch
5.	1	—	0,64°	0,25°	basisch
6.	5	—	1,38°	0,15°	basisch
7.	10	—	1,84°	0,11°	basisch

Wie bei der Fructose nimmt die Gasentwicklung mit steigender Konzentration an Natriumcarbonat ab. Bei 0,5% Natriumcarbonat hört die Gasentwicklung auf. Die Reaktion verläuft nun ohne Gasentwicklung weiter.

Natriumhydroxyd.

Glucose: Wasser = 5 : 100. 4 Amp., 60 Volt. 2½ Stunden belichtet.

5 g Glucose wurden in 50 cm^3 Wasser gelöst und mit 50 cm^3 einer 0,002- bis 2-proz. Natronlauge gemischt.

	% NaOH	erhalten cm^3 Gas	Drehung[1]) (Lichtreaktion)
1.	0,001	1,4	−0,15
2.	0,01	0,4	−0,22
3.	0,1	0,1	+0,35
4.	1	—	−0,07

[1]) − bedeutet Abnahme, + Zunahme der Drehung.

Der Einfluss von Natriumhydroxyd ist ähnlich dem von Natriumcarbonat. Interessant ist hier die Zunahme der Drehung bei 0,1% NaOH, wohl durch Bildung eines optisch aktiven Körpers bedingt.

Vergleich zwischen Fructose und Glucose.

Im Prinzip verläuft die photochemische Spaltung eines Ketons wie die eines Aldehydes. In beiden Fällen wird die Carbonylgruppe aus der Molekel isoliert, und die beiden resultierenden Bruchstücke vereinigen sich zu einer neuen Molekel. Die Verhältnisse gestalten sich komplizierter, wenn die CO-Gruppe nicht allein austritt, sondern noch andere Gruppen mit sich reisst. Ein typisches Beispiel für diesen Fall ist die Photolyse des Pinakolins, das in Acetaldehyd und Butylen gespalten wird. Erst aus dem Acetaldehyd wird die CO-Gruppe als Gas (CO) in Freiheit gesetzt. Bei der Ultravioletttbestrahlung der Fructose bildet sich ein Gas, das hauptsächlich Kohlenoxyd enthält. Dass das Kohlenmonoxyd die isolierte CO-Gruppe repräsentiert, wurde schon von *Berthelot* ausgesprochen[1]).

Anders ist die Sachlage bei der Glucose. Hier erhält man hauptsächlich Wasserstoff, so dass angenommen wurde, die Bildung von Wasserstoff sei das Wesentliche im Verlauf der photochemischen Spaltung der Aldosen[2]). In diesen Versuchen wurde nun das Gas aus belichteten Glucoselösungen nicht in seiner Gesamtheit analysiert, sondern die in bestimmten Zeiteinheiten entwickelten Gasvolumina wurden getrennt der Analyse unterzogen. Es ergab sich dabei, dass der Gehalt an Wasserstoff mit der Belichtungsdauer unter den an Kohlenoxyd sinkt.

Der eigentliche Reaktionsverlauf bei der Glucose (Bildung von CO) wird durch eine Nebenreaktion (Bildung von H_2) verschleiert. Erst durch Bildung negativ wirkender Katalysatoren wird die weitere Wasserstoffentwicklung gehemmt.

Die polarimetrischen Messungen zeigen, dass bei Fructose wie bei Glucose mehr Hexose verändert wird als nach der Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 = CO + C_5H_{12}O_5$$

möglich ist. Daraus ergibt sich: Die Bildung von CO erfolgt bei der Photolyse der Fructose und Glucose nicht primär, sondern über ein Zwischenprodukt. Prinzipiell verläuft somit die photochemische Spaltung der Fructose wie die der Glucose.

Zusammenfassung.

Fructose.

1. Mit Hilfe einer Fructoselösung als Ultraviolett-Aktinometer und einer Photozelle lässt sich feststellen, dass die Änderung der

[1]) C. r. **160**, 440 (1915).

[2]) *Berthelot* und *Gaudechon*, C. r. **151**, 395 (1910).

Ultraviolettintensität mit der des sichtbaren Lichtes der Quarzquecksilberlampe proportional verläuft.

2. Beim Belichten wässriger Fructoselösungen mit ultravioletten Strahlen bildet sich ein Gas, das neben Kohlendioxyd und Wasserstoff hauptsächlich Kohlenoxyd enthält. Der Gehalt an Kohlendioxyd ist abhängig von der Lichtintensität (mit steigender Lichtintensität sinkt die CO_2-Konzentration) und der Konzentration der Lösung (das Minimum der CO_2-Bildung liegt bei Konzentrationen zwischen 10 : 100 und 25 : 100).

3. Durch Belichtung bei höherer Temperatur (ca. 80°) entstehen saure Körper; bei gewöhnlicher Temperatur bleibt die Lösung neutral.

4. Die Bildung von Kohlenoxyd erfolgt nicht direkt aus Fructose, sondern über ein Zwischenprodukt.

5. Ein Zusatz von Natriumchlorid wirkt auf die Gasentwicklung der Fructose beschleunigend; ein Zusatz von Säuren und Basen wirkt verlangsamend.

Glucose.

1. Wässrige Glucoselösungen entwickeln beim Belichten mit Ultraviolett ein Gasgemenge, bestehend aus Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Am Anfang der Reaktion erhält man mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd; mit fortschreitender Belichtungsdauer sinkt die H_2-Konzentration unter die des Kohlenoxyds.

2. Wie bei Fructose erfolgt auch bei Glucose die Bildung von Kohlenoxyd sekundär.

3. Zusatz von Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure) bewirkt Beschleunigung der Gasentwicklung. Alkalien verlangsamen die Gasbildung.

Curriculum vitae.

Ich, Remy Cantieni, wurde am 22. Mai 1899 in Riga geboren, als Sohn des Eugen Cantieni, Kaufmann, von Donath, Graubünden, gestorben 1928 in Chur, und seiner Gattin Auguste, geb. Kraft. Ich besuchte die unteren Schulen in Genf und Lausanne, 1913—1917 die Realschule in Wien. 1917—1918 bereitete ich mich auf die Eidg. Techn. Hochschule vor und bestand im Herbst 1918 die Aufnahmeprüfung. Von 1918—1922 studierte ich an der chemischen Abteilung der Eidg. Techn. Hochschule. 1920 bestand ich die erste Vordiplomprüfung, 1921 die zweite. 1922—1927 betätigte ich mich praktisch. 1927 liess ich mich an der Universität Basel immatrikulieren. Begann im W.-S. 1928/29 am physikalisch-chemischen Institut unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. A. L. Bernoulli meine Dissertation, die ich im S.-S. 1930 abschloss.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren und Dozenten:

Baur, Bernoulli, Bosshard, Bürki, Fierz, v. Gonzenbach, Grubenmann, Kreis, Kummer, Piccard, Rudio, Rupe, Schmid, Schuepp, Senn, Staudinger und Treadwell.